

Über zwei Synthesen des Methyl-cholanthrens
und eine Darstellung
des 6-Methyl-3.4-benz-phenanthrens

Auszug

Inauguraldissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
FRITZ GÜLLICH
aus Heilsbronn



Verlag Chemie, GmbH., Weinheim / Bergstr.

1959

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1959

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Sonderdruck aus: Chem. Ber. 92. Jahrg., 1959

Nr. 6, Seiten 1366—1375 und

Nr. 4, Seiten 916— 920

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA und FRITZ GÜLLICH

Polycyclische Verbindungen, VIII

Über zwei Synthesen des Methyl-cholanthrens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 92. Jahrg. 1959

Nr. 6, Seiten 1366–1375

VERLAG CHEMIE • GMBH • WEINHEIM/BERGSTR

EMIL BUCHTA und FRITZ GÜLLICH¹⁾

Polycyclische Verbindungen, VIII²⁾

Über zwei Synthesen des Methyl-cholanthrens³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 26. Februar 1959)

Zur Darstellung der 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (X) eignet sich die aus 7-Methyl-tetralon-(1) erhaltene 7-Methyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2) nicht. X ist aber aus 7-Methyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid in einer 6stufigen Reaktionsfolge zugänglich. Seine Überführung in das Methyl-cholanthren (XII) gelingt analog der Pschorrschen Phenanthrensynthese. Eine andere Synthese von XII führt über die Kondensation des 8-Methyl-3-[β -brom-äthyl]-acenaphthens mit Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester zum Ziel.

Unter den krebserzeugenden kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen steht das von H. WIELAND und Mitarbb.⁴⁾ aus Deshydroxy-cholsäure über verschiedene Zwischenstufen dargestellte Methyl-cholanthren zusammen mit dem 3,4-Benzpyren an erster Stelle. Es erzeugt bei Mäusen nach Hautpinselung innerhalb kurzer Zeit Carcinome und bei subcutaner Injektion bzw. Einbringung in innere Organe Sarkome. Die Konstitution des Methyl-cholanthrens wurde durch oxydativen Abbau

¹⁾ Teil der Dissertat. F. GÜLLICH, Univ. Erlangen 1959 (experimentell abgeschlossen im Oktober 1958); s. a. Diplomarb. F. GÜLLICH, Univ. Erlangen 1957.

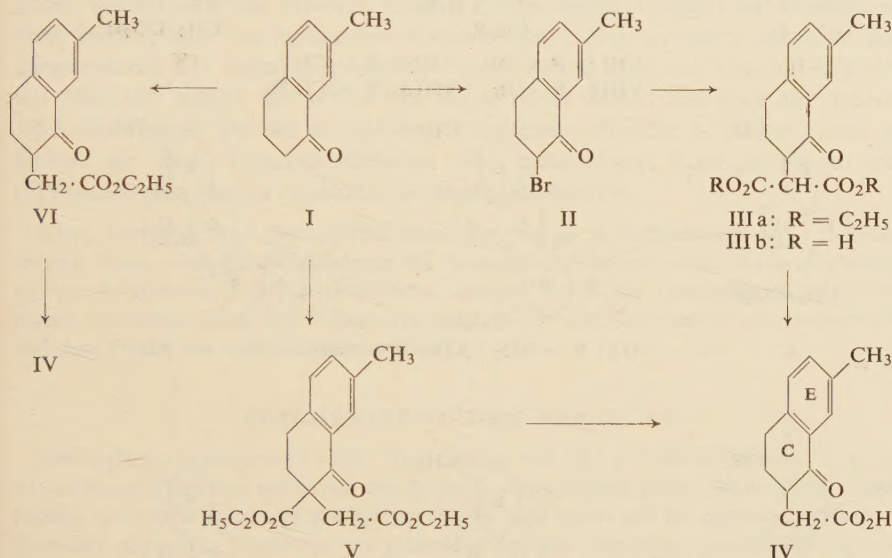
²⁾ VII. Mitteil.: E. BUCHTA und F. GÜLLICH, Chem. Ber. **92**, 916 [1959].

³⁾ Vorläufige Mitteil.: E. BUCHTA und F. GÜLLICH, Angew. Chem. **70**, 190 [1958].

⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **150**, 273 [1925]; **219**, 240 [1933].

zum 5,6-Dimethyl-1,2-benzanthrachinon und durch mehrere Synthesen⁵⁾ sichergestellt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über zwei weitere Synthesen des Methylcholanthrens (XII). Schlüsselsubstanz ist die 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (X), in der die Ringe C, D, E von XII vorgebildet sind. Alle Versuche, die auf verschiedenen Wegen (Formeln I–VI) erhaltene 7-Methyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2) (IV) als Teilbezirk C/E zu benutzen und den Ring D anzugliedern, blieben ohne Erfolg. Gut geeignet für die Gewinnung von X ist jedoch das 7-Methyl-naphthalindicarbonsäure-(1,2)-anhydrid⁶⁾ (VII) (Formeln VII–X).



Das 2-Brom-7-methyl-tetralon-(1) (II) wurde von F. KROLLPFEIFFER und W. SCHÄFER⁷⁾ aus äquimolaren Mengen I und Brom in CCl₄-Lösung erhalten. Wir führten die Bromierung in Eisessig durch und kamen nach dem Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser sofort zum festen Produkt, das nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Petroläther mit Natrium-malonsäure-diäthylester zum Diester IIIa kondensiert wurde; dieser lieferte nach Verseifung und Decarboxylierung die Säure IV.

Der zweite Weg benutzt die Kondensation der Natriumverbindung des von E. BUCHTA und F. GÜLLICH²⁾ kürzlich beschriebenen 7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters mit Bromessigsäure-äthylester zum Diester V, der der Ketonspaltung unterworfen wird.

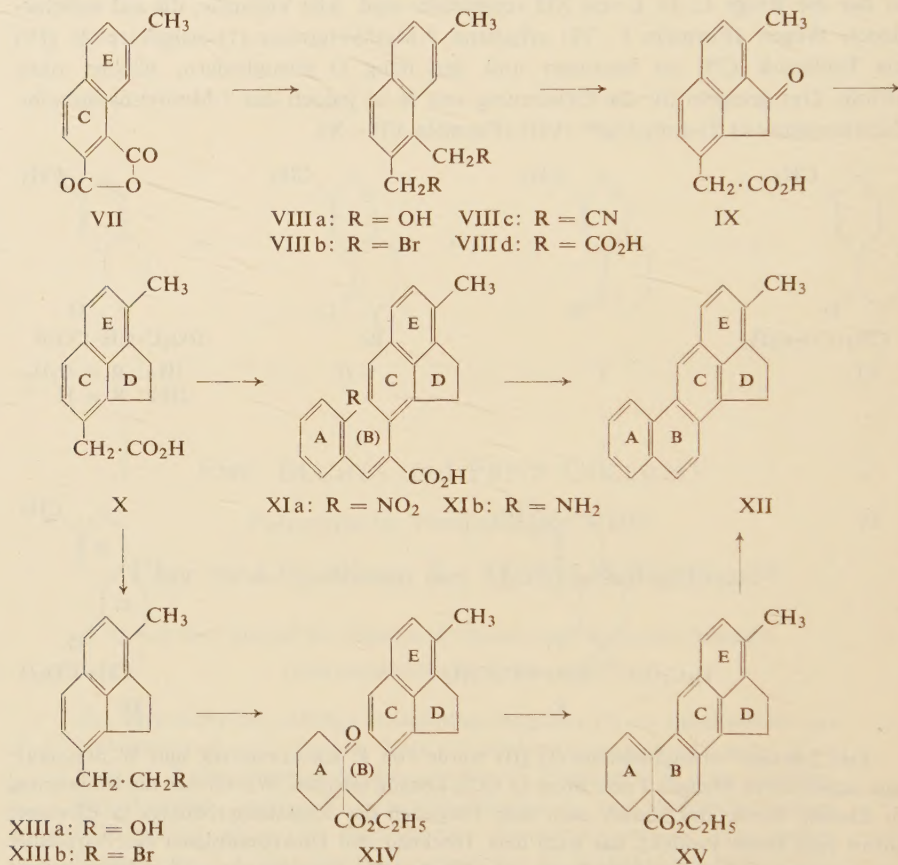
Die einfachste und ergiebigste Darstellungsweise für die Säure IV geht über den durch NaNH₂-Kondensation von I mit Bromessigsäure-äthylester gewonnenen Ester VI.

⁵⁾ L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN, J. Amer. chem. Soc. **57**, 228, 942 [1935]; **58**, 2482 [1936]; W. E. BACHMANN, J. org. Chemistry **1**, 346 [1937]; E. BERGMANN und O. BLUMBERGMANN, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1573 [1937]; L. F. FIESER und V. DESRENSE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2255 [1938]; P. CAGNIANT und D. CAGNIANT, Bull. Soc. chim. France **1948**, 1012.

⁶⁾ M. S. NEWMAN und R. GAERTNER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 272 [1950].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 625 [1923].

Mit Lithiumalanat in absol. Tetrahydrofuran konnte das Anhydrid VII direkt zum 7-Methyl-1.2-bis-hydroxymethyl-naphthalin (VIIIa) reduziert werden. Es ließ sich gut aus Benzol umkristallisieren, aber nicht unzersetzt destillieren. Auch der Ersatz der beiden OH-Gruppen im Diol VIIIa durch Brom mit PBr_3 in Benzol/Toluol



gelang ebenso gut wie die in wäbr. Äthanol mit einem großen Überschuß an Kaliumcyanid durchgeführte Umsetzung zum Dinitril VIIIc. Die Verseifung zur Dicarbonsäure VIIIId wurde in saurem Medium vorgenommen. Versuche mit konz. Salzsäure, mit Chlorwasserstoff in Eisessig und mit 50-vol.-proz. Schwefelsäure schlugen fehl. Erfolg hatten wir erst bei Verwendung von 40-vol.-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Eisessig. Die Cyclisierung zur Ketosäure IX führten wir sowohl mit Polyphosphorsäure als auch mit wasserfreier Flußsäure durch. Die Reduktion zur 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (X) geschah nach CLEMMENSEN-MARTIN.

Die Angliederung der Ringe A und B an die Säure X gelang uns analog der Pschorrschen Phenanthrensynthese⁸⁾ (Formeln XIa—XII) (Einzelheiten siehe Versuchsteil).

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 496 [1896]; s. a. L. F. FIESER und G. W. KILMER, J. Amer. chem. Soc. 62, 1358 [1940].

Von der 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (X) ausgehend, führten wir eine zweite Synthese des Methyl-cholanthrens durch (Formeln XIIIa–XII). Die LiAlH_4 -Reduktion von X ergab den Alkohol XIIIa, aus dem in CCl_4 -Lösung mit PBr_3 das 8-Methyl-3-[β -brom-äthyl]-acenaphthen (XIIIb) entstand; bei der Kondensation mit der Kaliumverbindung des Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters lieferte dieses in 87-proz. Ausb. XIV. Leider gelang es uns nicht, diesen bei $220-225^\circ/0.01$ Torr als äußerst viskoses Öl übergehenden Ketoester umzukristallisieren. Die Versuche, mit Polyphosphorsäure bei 100° den Ringschluß zum Ester XV herbeizuführen, verliefen negativ. Es entstand immer ein in den üblichen Lösungsmitteln kaum lösliches, dunkel gefärbtes Produkt. Einigen Erfolg brachte lediglich die Verwendung einer Schwefelsäure von bestimmter Konzentration⁹⁾. Der destillierte und noch Ausgangsmaterial XIV enthaltende Ester XV wurde einmal direkt mit 30-proz. Pd/Kohle auf $300-320^\circ$ erhitzt, das andere Mal wurde zuerst verseift und dann mit 30-proz. Pd/Kohle längere Zeit bei der gleichen Temperatur gehalten. In beiden Fällen erhielten wir nach Vakuumsublimation und mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Propanol etwa gleiche Ausbeuten an Methyl-cholanthren.

Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFER, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rhein, und der Werksleitung der FARBWERKE HOECHST AG., VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Frankfurt(M)-Höchst, danken wir für die Unterstützung der Arbeit ebenso aufrichtig wie der VAN'T HOFF-STIFTUNG, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Brom-7-methyl-tetralon-(1) (II): Zur Lösung von 19.7 g *7-Methyl-tetralon-(1) (I)* in 50 ccm Eisessig gibt man auf einmal 20 g *Brom*, in wenig Eisessig gelöst. Nach einigen Augenblicken tritt Erwärmung und Entfärbung ein. Es wird sofort auf Eis gegossen, kräftig mit Eiswasser gewaschen, abgesaugt, gut getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 82° (Lit.⁷⁾: 80.5°). Ausb. 29 g (98 % d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}$ (239.1) Ber. C 55.24 H 4.64 Br 33.43 Gef. C 55.22 H 4.67 Br 33.78

7-Methyl-tetralon-(1)-malonsäure-(2)-diäthylester (IIIa) (roh): In einem mit Anschütz-Aufsatz und Rückflußkühler versehenen 250-ccm-Rundkolben wird aus 25 g absol. Äthanol und 2.5 g Natrium das Äthylat gebildet und zu der 50° warmen Lösung 21.5 g *Malonsäure-diäthylester* gegeben. Nach 30 Min. versetzt man mit einer Lösung von 20 g *II* in 25 ccm absol. Äthanol und 10 ccm absol. Toluol. Die Reaktion setzt unter Erwärmung ein und wird auf $50-60^\circ$ einreguliert. Anschließend wird im Ölbad ($100-110^\circ$) 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Wasserstrahlvak. auf die Hälfte eingeeengt, mit Wasser verdünnt, salzsauer gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, die organ. Phase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert, unter Rückfluß mit Tierkohle aufgekocht, abfiltriert, der Äther abdestilliert und die erhaltenen 8 g Rohester alkalisch verseift.

7-Methyl-tetralon-(1)-malonsäure-(2) (IIIb) (roh): Die obigen 8 g Rohester werden mit 150 ccm 1-proz. methanol. Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann destilliert man $2/3$ des Methanols ab, den letzten Teil im leichten Vak., versetzt mit 100 ccm Wasser, schüttelt die alkalische Lösung 2 mal mit Äther aus, vertreibt im Wasserbad die Ätherspuren aus der

⁹⁾ S. a. J. W. COOK, G. A. D. HASLEWOOD und A. M. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1935, 667.

alkalischen Lösung, kühlt ab und fällt die *Säure IIIb* langsam mit verd. Salzsäure als braunes Öl aus. Aus äther. Lösung kann sie mit Petroläther in krist. Form ausgefällt werden. Ausb. 3.4 g Rohsäure vom Schmp. 122–126°, die bei 128–130° decarboxyliert.

7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester-essigsäure-(2)-äthylester (V): In einem 250-ccm-Rundkolben mit Anschütz-Aufsatz und Rückflußkühler setzt man 1.2 g granuliertem Natrium in 20 ccm absol. Toluol die Lösung von 12 g *7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester* in 20 ccm absol. Toluol zu und vollzieht bei 130° die Salzbildung. Dann erhitzt man noch 1 Stde. unter Rückfluß auf 140° und läßt der erkalteten Reaktionsmischung eine Lösung von 13 g *Bromessigsäure-äthylester* in 20 ccm absol. Toluol zutropfen. Die Temperatur wird dabei niedrig gehalten. Hernach wird 10 Stdn. unter Rückfluß auf 150° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger Destillation i. Vak. werden 11 g (67 % d. Th.) *V* vom Sdp._{0.01} 162–168° erhalten.

$C_{18}H_{22}O_5$ (318.4) Ber. C 67.91 H 6.97 Gef. C 67.85 H 7.12

7-Methyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2)-äthylester (VI): In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Einleitungsrohr wird zu 14 g $NaNH_2$ in 30 ccm absol. Benzol unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff die Lösung von 40 g *I* in 60 ccm absol. Benzol gegeben. Man hält unter Rühren bei 60–80°; nach etwa 9 Stdn. ist die NH_3 -Entwicklung beendet. Nun kühlt man ab, stellt in Eis und läßt unter Rühren die Lösung von 68 g *Bromessigsäure-äthylester* in 30 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 15 Min. wird im Ölbad 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure zersetzt, mit Benzol aufgenommen, neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird 2mal i. Vak. destilliert. Ausb. 34.7 g (57 % d. Th.); Sdp._{0.01} 135–140°.

$C_{15}H_{18}O_3$ (246.3) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 72.80 H 7.10

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle aus Pyridin unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, Schmp. 186–188°.

$C_{21}H_{22}N_4O_6$ (426.4) Ber. C 59.15 H 5.20 N 13.14 Gef. C 59.18 H 5.10 N 13.54

7-Methyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2) (IV)

a) *Aus IIIb*: Die oben erhaltenen 3.4 g Rohsäure gehen beim Umkristallisieren aus siedender 30-proz. Essigsäure unter Decarboxylierung in *IV* über. Ausb. 2.1 g (74 % d. Th.) vom Schmp. 142–143°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.66 H 6.71

b) *Aus V durch Ketonspaltung*: 4 g des Esters *V* werden mit 40 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert und der noch heiße Rückstand in 60 ccm Wasser aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert die Rohsäure aus. Man saugt ab, nimmt in Natriumcarbonatlösung auf, schüttelt mit Äther 2mal aus, vertreibt die Ätherreste aus der alkalischen Phase und säuert mit Salzsäure (1:1) an. Nach 3 Stdn. wird die ausgefallene Säure abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.3 g (89 % d. Th.); Schmp. 142–143° (aus 30-proz. Essigsäure). Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Säure 141–143°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.67 H 6.54

c) *Aus VI*: 4 g des Esters *VI* und 30 ccm 1-proz. methanol. Kalilauge werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man die Hauptmenge des Methanols ab, versetzt mit 20 ccm Wasser, kühlt ab, schüttelt die alkalische Lösung 2mal mit Äther aus, kocht sie danach mit Tierkohle auf, filtriert, kühlt ab und säuert mit Salzsäure (1:1) vorsichtig an.

Dabei fällt die Säure schon ziemlich rein an. Schmp. 141–143° (aus 30-proz. Essigsäure). Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Säure 141–143°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.27 H 6.35

7-Methyl-1.2-bis-hydroxymethyl-naphthalin (VIIIa): In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 2-l-Dreihalskolben werden 30 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 400 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben. Unter leichtem Sieden und Rühren läßt man die Lösung von 100 g VII in 600 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen. Dann wird $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rühren erhitzt, abgekühlt, unter Eiskühlung vorsichtig mit wenig Wasser und dann mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die Tetrahydrofuran-Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßr. Phase, in der ein Teil des Lösungsmittels gelöst ist, wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit Tetrahydrofuran ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen werden mit gesätt. Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein zäher, brauner Rückstand, der nach Reiben mit dem Glasstab krist. wird. Aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle farblose Kristalle vom Schmp. 99–101°. Ausb. 68 g (71.5 % d. Th.).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.46 H 7.01

7-Methyl-1.2-bis-brommethyl-naphthalin (VIIIb): 145 g VIIIa werden in einem 2-l-Dreihalskolben, der mit einem kurzen Rückflußkühler und einem Rührer versehen ist, in 1200 ccm Benzol/Toluol (1:1) suspendiert und bei Raumtemperatur etwa 15 Min. gerührt. Dann gibt man unter kräftigem Rühren portionsweise die Lösung von 220 g PBr_3 in 600 ccm Benzol hinzu. Nach einigen Minuten entsteht eine klare, leicht braun gefärbte Lösung; die Zugabe des Bromids dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stde. Es wird noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemperatur und dann noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen gießt man in 1 l Eiswasser, trennt die organ. Schicht ab, schüttelt die wäßr. Phase 2mal mit Benzol/Toluol (1:1) aus, wäscht die vereinigten organ. Phasen mit Wasser neutral und trocknet über $CaCl_2$. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleiben 200 g Rohprodukt, die sehr leicht krist. erhalten werden. Zur Reinigung wird mit 100 ccm Äthanol in der Hitze angerieben und sofort heiß abgesaugt; es verbleiben nach dem Trocknen 195 g (93 % d. Th.) VIIIb. Schmp. 127–128° (aus Petroläther/Äthanol (1:1)).

$C_{13}H_{12}Br_2$ (328.1) Ber. C 47.59 H 3.69 Br 48.72 Gef. C 47.83 H 3.92 Br 48.35

7-Methyl-1.2-bis-cyanmethyl-naphthalin (VIIIc): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer löst man 100 g Kaliumcyanid in 250 ccm Wasser und setzt 850 ccm 96-proz. Äthanol hinzu. Unter Rühren trägt man 200 g feingepulvertes VIIIb portionsweise ein und rührt unter Rückfluß kräftig weiter. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, wird noch 1 Stde. unter Rühren erhitzt. Dann destilliert man den größten Teil des Äthanol bei schwachem Vak. unter Rühren ab und gibt noch heiß 1.5 l Wasser zu. Dann wird abgekühlt, die Cyanidlauge abgesaugt und das zurückbleibende Dinitril mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Zum Trocknen und gleichzeitigen Umkristallisieren wird das Dinitril mit 200 ccm Benzol in einem mit Rückflußkühler und Wasserabscheider versehenen 1-l-Rundkolben zum Sieden gebracht; im Wasserabscheider setzt sich deutlich Wasser ab. Nach etwa 10 Min. gibt man durch den Kühler langsam gerade so viel Benzol zu, daß sich alles Dinitril in der Hitze löst. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Wasserabscheidung beendet, und man filtriert rasch durch einen Heißdampftrichter. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab. Die benzol. Mutterlauge wird auf die Hälfte ihres Vol. eingeeengt und das Kristallisat mit dem ersten Anteil vereinigt. Gesamtausb. 100 g (76.5 % d. Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 152–153°.

$C_{15}H_{12}N_2$ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72 Gef. C 81.88 H 5.41 N 12.64

7-Methyl-naphthalin-diessigsäure-(1.2) (VIII d): In einem 1-l-Rundkolben werden 50 g VIII c mit 500 ccm 40-vol.-proz. Schwefelsäure und 50 ccm Eisessig im Ölbad (170°) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach 35 Min. entsteht eine fast klare Lösung, aus der die Dicarbonsäure allmählich als ein dicker Brei feiner Nadelchen auskristallisiert. Dann wird abgekühlt, mit etwa 250 ccm Wasser versetzt, abgesaugt, mit etwas Wasser, anschließend mit etwas Petroläther nachgewaschen und kurze Zeit bei 80° getrocknet. Ausb. 38 g (64 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 208–209° (aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle).

$C_{15}H_{14}O_4$ (258.3) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.70 H 5.45

8-Methyl-acenaphthenon-(1)-essigsäure-(3) (IX)

a) Aus VIII d mit Polyphosphorsäure: In einem 250-ccm-Zweihalskolben vereinigt man unter Außenkühlung mit Wasser und Feuchtigkeitsausschluß 30 g P_2O_5 mit 20 ccm sirupöser Phosphorsäure unter Rühren, erhitzt kurze Zeit auf 90°, läßt etwas abkühlen, gibt 1.5 g der Säure VIII d zu, erhitzt innerhalb von 10 Min. auf 150° und gießt auf Eis. Nach 1 Stde. wird abgesaugt und aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; 0.8 g (57 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 189–192°.

$C_{15}H_{12}O_3$ (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.07 H 5.29

b) Aus VIII d mit wasserfreier Flußsäure: 97 g VIII d werden in einer Polyäthylenflasche mit 700 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und durch öfteres Umschütteln in Lösung gebracht. Die Reaktionsmischung wird 1 Tag bei Raumtemperatur aufbewahrt, die überschüss. Flußsäure mit Stickstoff abgeblasen, der Rückstand in 30-proz. Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, mit Tierkohle aufgeköcht, abfiltriert und die Säure IX mit halbkonz. Salzsäure ausgefällt. 65 g (75 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 189–191° (aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle). Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Säure 189–192°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle aus Äthylenglykol, Schmp. 249–251° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_4O_6$ (420.4) Ber. N 13.33 Gef. N 13.29

8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (X): In einem 750-ccm-Rundkolben, der gegen Lichteinwirkung mit Asbestpapier umwickelt ist, werden 13 g IX mit 50 g amalgamierten Zinkschnitzeln, 20 ccm Wasser, 30 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Toluol im Babotrichter 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei in Abständen von 8 Stdn. 3 mal je 10 ccm Salzsäure zugegeben werden. Nach dem Erkalten wird die Toluolschicht abgetrennt, die wäbr. salzsäure Lösung verworfen und das Toluol samt den Zinkschnitzeln, an denen die gebildete Säure X auskristallisiert ist, mit 30-proz. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die vom Zink dekantierte alkalische Lösung wird mit Tierkohle aufgeköcht, abfiltriert und in der Kälte mit halbkonz. Salzsäure versetzt, wobei die Säure ausfällt. Ausb. 9.5 g (77.5 % d. Th.). Zur Analyse wird bei 0.01 Torr/175° Ölbadtemperatur sublimiert und anschließend aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert; Schmp. 174–175°.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.66 H 6.33

α -[8-Methyl-acenaphthenyl-(3)]-o-nitro-zimtsäure (XI a): 4 g X, 4 g o-Nitro-benzaldehyd, 44 ccm frisch dest. Acetanhydrid und 4.4 ccm über Ätzkali getrocknetes Triäthylamin werden unter Feuchtigkeitsausschluß und in Stickstoffatmosphäre 26 Stdn. im Ölbad bei 100° gehalten. Das noch warme Reaktionsgemisch wird in etwa 200 ccm Wasser gegossen und 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich der überschüss. o-Nitro-benzaldehyd auflöst. Beim Erkalten geht das anfänglich braune Öl in eine gelbbraune, krist. Masse über,

di) abgesaugt und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird; Schmp. 216–218° (Zers.). Ausb. 6 g (94,5 % d. Th.).

$C_{22}H_{17}NO_4$ (359.4) Ber. C 73.53 H 4.77 N 3.90 Gef. C 73.09 H 4.79 N 4.00

α -[8-Methyl-acenaphthenyl-(3)]-o-amino-zimtsäure (XIb): Die Lösung von 6 g XIa in 35 ccm Wasser und 12 ccm konz. Ammoniak läßt man innerhalb von 15 Min. einer siedenden Lösung von 33 g Eisen(II)-sulfat in 75 ccm Wasser und 10 ccm konz. Ammoniak in einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 500-ccm-Dreihalskolben zutropfen. Um Schäumen zu verhindern, werden einige Tropfen Amylalkohol zugegeben. Dann fügt man innerhalb von 15 Min. 60 ccm konz. Ammoniak und in der nächsten halben Stde. weitere 15 ccm zu, gibt anschließend Tierkohle zu und kühlt ab. Läßt sich die Lösung nicht filtrieren, so wird zur Fällung des Eisenhydroxydkolloids mit Filtrierpapierschnitzeln kurz aufgekocht und dann filtriert. Den Filtrerrückstand kocht man 3mal mit 15-proz. Natriumcarbonatlösung aus und säuert die gesamten Filtrate mit 50-proz. Essigsäure an, wobei die Säure ausfällt. Man löst sie in siedendem Äthanol und fügt Wasser bis zur Trübung zu; beim Erkalten fällt die Säure XIb schön krist. aus; Schmp. 232–234°. Ausb. 2.95 g (54 % d. Th.).

$C_{22}H_{19}NO_2$ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25 Gef. C 79.86 H 5.82 N 4.24

8-Methyl-3-[β -hydroxy-äthyl]-acenaphthen (XIIIa): In einem mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 20 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 350 ccm absol. Äther zum Sieden gebracht. Dazu läßt man innerhalb von 30 Min. die Lösung von 45 g X in 120 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen. Dann wird weitere 30 Min. bei kräftigem Rühren unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, im Eisbad zuerst mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die organ. Schicht abgetrennt und die wäßr. Lösung 2mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen schüttelt man 2mal mit verd. Natriumcarbonatlösung aus, wäscht mit gesätt. Natriumchloridlösung neutral und äthert die gesammelten wäßr. Phasen ebenfalls aus. Die gesamten organ. Auszüge werden über Na_2SO_4 getrocknet; sie hinterlassen ein rötliches Öl, das beim Erkalten erstarrt. Es wird in siedendem Äthanol gelöst und mit heißem Wasser bis zur Trübung angespritzt. Dann stellt man in Eis und rührt, bis sich Kristalle bilden. Ausb. 39 g (92,5 % d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 83–83,5°.

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.87 H 7.60 Gef. C 84.94 H 7.70

8-Methyl-3-[β -brom-äthyl]-acenaphthen (XIIIb): Einer Lösung von 35 g XIIIa in 100 ccm CCl_4 , die sich in einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Kühler versehenen 250-ccm-Dreihalskolben befindet, läßt man bei 50° die Lösung von 30 g PBr_3 in 15 ccm CCl_4 zutropfen. Anschließend erhitzt man noch 30 Min. auf 70°, gießt dann in 300 ccm Eiswasser und destilliert den Tetrachlorkohlenstoff i. Vak. ab, wonach das zurückbleibende ölige Bromid in der Kälte krist. wird. Es wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, aus Äthanol umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 26 g. Die äthanol. Mutterlauge versetzt man mit der 3fachen Menge Wasser, schüttelt 3mal mit Benzol aus, wäscht die vereinigten benzol. Lösungen neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Verdampfungsrückstand i. Vak., Sdp._{0,01} 170–174°; Ausb. 4 g. Gesamtausb. 30 g (66,6 % d. Th.). Schmp. 73–74°.

$C_{15}H_{15}Br$ (275.3) Ber. C 65.44 H 5.49 Br 29.03 Gef. C 65.76 H 5.46 Br 28.93

2-[β -(8-Methyl-acenaphthenyl-(3))-äthyl]-cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (XIV): In einem 250-ccm-Schliffgrundkolben werden 4 g Kalium in 20 ccm Xylol granuliert. Durch einen Anschütz-Aufsatz mit Rückflußkühler und Tropftrichter läßt man die Lösung von 21 g Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester in 20 ccm Xylol zutropfen. Nachdem

die Kaliumverbindung des Esters gebildet ist, wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt leicht abkühlen, gibt die Lösung von 11 g *XIIIb* in 20 ccm absol. Xylol hinzu und kocht im Ölbad (150–160°) 65 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an, trennt die Xylolschicht ab, schüttelt die wäßr. Phase mit Benzol aus, wäscht die vereinigten organ. Phasen neutral und trocknet über Na_2SO_4 . Die Lösungsmittel entfernt man i. Vak. und destilliert den Rückstand: 12.7 g (87 % d. Th.), stark viskoses Öl vom Sdp._{0.01} 220–225°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (364.5) Ber. C 79.09 H 7.74 Gef. C 78.54 H 8.15

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle vom Schmp. 226–227° (mehrmals aus Pyridin/*n*-Propanol (1:1)).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$ (544.6) Ber. C 66.16 H 5.92 N 10.29 Gef. C 66.57 H 6.30 N 10.35

Methyl-cholanthren (XII)

1. Aus *XIb*: In einem 250-ccm-Schliffgrundkolben werden 1.5 g *XIb* in 40 ccm frisch dest. Dioxan gelöst und mit der Lösung von 0.33 ccm konz. Schwefelsäure in 20 ccm Dioxan versetzt; dabei bildet sich ein hellgelber, käsiger Brei, der nach Zugabe von 95 ccm Äthanol und 50 ccm Dioxan beim Erwärmen in Lösung geht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt die Lösung klar. Nun gibt man unter kräftigem Schütteln 0.9 ccm *Isoamylnitrit* in 4 ccm Dioxan hinzu. Nach 5 Min. wird Gattermann-Kupfer¹⁰⁾ zugefügt und die Zersetzung in einem Bad von 50° innerhalb von 30 Min. vervollständigt. Dann setzt man 10 ccm gesätt. Natriumcarbonatlösung zu, schüttelt kräftig durch und zieht die Hauptmenge des organ. Lösungsmittels i. Vak. bei 50° Wasserbadtemperatur ab. Man saugt ab, wäscht den Filterrückstand mit warmem Wasser aus, vereinigt die Filtrate, versetzt mit 60 ccm halbkonz. Natriumcarbonatlösung und destilliert erneut i. Wasserstrahlvak. Ist das Ende der Dioxanfraktion erreicht, so werden noch etwa 30 ccm Wasser überdestilliert. Der Kolbeninhalt wird abgesaugt und das erhaltene Filtrat vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die stark verunreinigte Methyl-cholanthren-carbonsäure ausfällt. Sie wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.3 g. Die Gesamtmenge wird mit wenig basischem Kupferacetat verrieben und in einem kleinen Destillierkölbchen bei 250–300° (Salzbad)/0.01 Torr decarboxyliert. Dabei destilliert eine geringe Menge rohes Methyl-cholanthren in das Kühlrohr über; letzteres wird abgeschnitten und das herausgelöste rotbraune Produkt aus *n*-Propanol umkristallisiert. Nach 4maligem Umkristallisieren schmilzt die blaßgelbe Substanz bei 176–177°. Ausb. 30 mg (2.5 % d. Th., bez. auf die eingesetzte Säure *XIb*). Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat¹¹⁾ (Schmp. 175–176°) liegt bei 175–176°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.75 H 6.13

2. Aus *XIV* über den unreinen Ester *XV*: Die in einem 100-ccm-Kolben befindliche Suspension aus 12.6 ccm konz. Schwefelsäure, 19.4 ccm Wasser und 2 g Ketoester *XIV* wird im Ölbad bei 160° 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 100 ccm Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 210–215°; Ausb. 0.6 g eines noch mit Ausgangsmaterial verunreinigten Produkts, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

a) Diese 0.6 g Ester werden mit 0.3 g 30-proz. Pd/Kohle vermischt und im Salzbad 2 1/2 Stdn. auf 300–320° erhitzt. Wenn die intensive Gasentwicklung beendet ist, wird abgekühlt, in Benzol gelöst, von der Pd/Kohle direkt in eine Sublimationsbirne hineinfiltrierte

¹⁰⁾ L. GATTERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1219 [1890].

¹¹⁾ Wir danken der Firma DEUTSCHE HOFFMANN-LA ROCHE AG., Grenzach (Baden), auch an dieser Stelle herzlich für das zur Verfügung gestellte Präparat.

und das Lösungsmittel abgedampft. Die Sublimation liefert bei 170–210° (Ölbad)/0.01 Torr am Kühlpapfen zunächst eine stark klebrige Haut, die entfernt wird. Im weiteren Verlauf bildet sich ein Beschlag, der beim Anreiben mit n-Propanol krist. wird. Ausb. 50 mg (3.4 % d. Th.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus n-Propanol erhält man blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 176–177°. Der Misch-Schmp. mit dem aus XIb gewonnenen Produkt ist ohne Depression; mit dem Vergleichspräparat der Hoffmann-La Roche AG. liegt der Misch-Schmp. bei 175–176.5°.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.81 H 6.43

b) Zu der Lösung von 4 g Natrium in 60 ccm Äthanol gibt man 1 g unreinen Ester XV und erhitzt im Ölbad (170°) 18 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird die Hälfte des Äthanol abdestilliert, 50 ccm Wasser zugesetzt, abgekühlt und Unverseiftes mit etwa 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus der wäßr.-alkalischen Lösung entfernt man die Ätherspuren durch Erhitzen und säuert nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Dabei fällt eine graubraune Substanz an, die gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 0.4 g. Die Gesamtmenge wird mit einer kleinen Spatelspitze 30-proz. Pd/Kohle 1½ Stdn. auf 300–320° (Salzbad) erhitzt. Dann wird in Benzol aufgenommen, von der Pd/Kohle abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und im Ölbad bei 180–220°/0.01 Torr sublimiert. Das zähe, braune Sublimat wird beim Anreiben mit n-Propanol krist. und wird hieraus 3 mal umkristallisiert. Ausb. 27 mg (3.5 % d. Th.). Schmp. 175–176°. Der Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat der Hoffmann-La Roche AG. zeigt keine Depression.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.34 H 5.95

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

EMIL BUCHTA und FRITZ GÜLLICH

Polycyclische Verbindungen, VII

Über eine neue 6-Methyl-3.4-benzphenanthren-Synthese

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Chem. Ber. 92. Jahrg., 1959

Nr. 4, Seiten 916–920

EMIL BUCHTA und FRITZ GÜLLICH¹⁾

Polycyclische Verbindungen, VII²⁾

Über eine neue 6-Methyl-3.4-benzphenanthren-Synthese

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 17. Dezember 1958)

Das auf zwei Wegen dargestellte 7-Methyl-2-[β -phenäthyl]-tetralon-(1) wird mit LiAlH_4 zum Gemisch der isomeren Alkohole III reduziert. Beide Isomere werden sowohl mit konz. Schwefelsäure als auch mit wasserfreier Flußsäure zum 6-Methyl-1.2.9.10.11.12-hexahydro-3.4-benzphenanthren cyclisiert, das mit Pd/Kohle zum Endprodukt dehydriert wird. — γ -[*p*-Tolyl]-buttersäure läßt sich in 88-proz. Ausbeute aus β -[*p*-Toluy]l-propionsäure nach dem Verfahren von Lock gewinnen.

Ausgangsmaterial für unsere Synthese ist das 7-Methyl-tetralon-(1) (Ia), das mit Oxalsäure-diäthylester zum entspr. Glyoxylsäure-äthylester kondensiert wird; dieser wird als Rohprodukt zum 7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Ib) decarbonyliert. Die besten Ausbeuten an IIa erhält man durch Umsetzung der Kaliumverbindung von Ib mit β -Phenäthylbromid in Xylol. Die Ketonspaltung zum 7-Methyl-2-[β -phenäthyl]-tetralon-(1) (IIb) erreichten wir durch Erhitzen mit 50-proz. Überchlorsäure. Einfacher und in besserer Gesamtausbeute kommt man zum Keton IIb durch Natriumamid-Kondensation von Ia mit β -Phenäthylbromid, dem eine geringe Menge β -Phenäthyljodid zugesetzt ist, in Xylol.

Die Versuche, das Keton IIb direkt zu cyclisieren, waren erfolglos. Mit konz. Schwefelsäure bei 0° erhielten wir, ebenso wie mit wasserfreier Flußsäure, das Ausgangsmaterial zurück. Beim Versuch, den Ringschluß mit konz. Schwefelsäure durch

¹⁾ Teil der Diplomarb. F. GÜLLICH, Univ. Erlangen 1957 (experimentell abgeschlossen Ende Oktober 1957).

²⁾ VI. Mittel.: E. BUCHTA und W. BAYER, Naturwissenschaften **45**, 440 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Ib). In einem 1-l-Dreihalskolben werden 12.5 g Natrium in 170 ccm absol. Äthanol gelöst, 30 ccm absol. Benzol zugegeben und die Lösungsmittel i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert. Nachdem man das zurückbleibende Natriumäthylat i. Vak. bei 100° getrocknet und durch kräftiges Schütteln des verschlossenen Kolbens fein gepulvert hat, werden Rückflußkühler, Rührer und, über einen Anschütz-Aufsatz, Einleitungsrohr und Tropftrichter aufgesetzt. Unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff läßt man die Lösung von 65 g Ia und 116 ccm Oxalsäure-diäthylester in 250 ccm absol. Benzol rasch zutropfen, wobei sich das Ganze bis zum leichten Sieden erwärmt. Es wird noch 1/2 Stde. gerührt, der Stickstoffstrom abgestellt und der Kolben gut verschlossen über Nacht stehengelassen. Anderntags wird unter Außenkühlung mit Wasser zersetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert, die Benzolschicht abgetrennt, die wäßr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphasen vereinigt und neutral gewaschen. Nach 2stdg. Trocknen über Calciumchlorid wird das Lösungsmittel abdestilliert. Zur Decarbonylierung des im Rückstand vorliegenden rohen Glyoxylsäureesters wird dieser in einem Claisen-Kolben mit hohem Fraktionieraufsatz mit 5 g Glaspulver und etwas Eisenfeile versetzt und bei schräg nach oben stehendem Kühler im Ölbad von 160–190° im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Nach 1 Stde. wird der Ester in Benzol aufgenommen, filtriert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp._{0.2} 150–153°, Ausb. 77 g (82 % d. Th.). Die reine Verbindung ist wasserhell und erstarrt bei längerem Aufbewahren teilweise zu langen derben Spießen.

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.36 H 6.95

Der analog dargestellte *7-Methyl-tetralon-(1)-glyoxylsäure-(2)-methylester* bildet nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol kanariengelbe Nadeln, die bei 76–78° schmelzen und unbegrenzt haltbar sind.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.29 H 5.85

7-Methyl-2-carbäthoxy-2-[(β-phenäthyl)-tetralon-(1)] (IIa): In einem 250-ccm-Schliff-rundkolben werden 8.4 g Kalium in 20 ccm trockenem Xylol granuliert. Dann setzt man einen Anschütz-Aufsatz mit langem Steigrohr auf und läßt durch die andere Schlifföffnung mittels eines Tropftrichters die Lösung von 48 g Ib in 70 ccm trockenem Xylol rasch zutropfen. Nachdem man im Ölbad 1 Stde. bei 180° unter Rückfluß erhitzt hat, damit sich die Kaliumverbindung vollständig bildet, kühlt man ab, gibt portionsweise die Lösung von 62 g β-Phenäthylbromid in 20 ccm trockenem Xylol zu und erhitzt 25 Stdn. im Ölbad auf 180°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man durch fraktionierte Destillation i. Vak. 19.5 g (56 % d. Th.) einer leicht gelblichen, hochviskosen Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 200–205°.

$C_{22}H_{24}O_3$ (336.4) Ber. C 78.54 H 7.19 Gef. C 78.43 H 6.95

7-Methyl-2-[(β-phenäthyl)-tetralon-(1)] (IIb)

a) aus IIa: 19.5 g IIa werden mit 60 ccm 50-proz. Überchlorsäure im Ölbad (150–160°) 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wird abgekühlt, in 80 ccm Natriumchloridlösung gegossen, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherphasen mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 160–165°, Ausb. 9.75 g (64 % d. Th.).

$C_{19}H_{20}O$ (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.09 H 7.58

b) aus Ia: In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Steigrohr und über einen Anschütz-Aufsatz mit Tropftrichter und Einleitungsrohr versehen ist, werden 16 g pulverisiertes

Natriumamid in 50 ccm absol. Xylol suspendiert. Dann gibt man die Lösung von 40 g *Ia* in 100 ccm absol. Xylol in rascher Tropfenfolge zu und rührt 12 Stdn. bei 80° unter Einleiten von sorgfältig getrocknetem Stickstoff. Man läßt etwas abkühlen und versetzt innerhalb von 30 Min. unter Außenkühlung tropfenweise mit einem Gemisch aus 80 g β -Phenäthylbromid und 5 g β -Phenäthyljodid. Dann wird unter kräftigem Rühren 9 Stdn. bei 180° Badtemperatur erhitzt, anschließend noch 10 Stdn. ohne Rühren. Die übliche Aufarbeitung ergibt 17.1 g (34.5 % d. Th.) vom Sdp._{0.01} 160–164°.

C₁₉H₂₀O (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.58 H 7.69

Ohne Zusatz von β -Phenäthyljodid und Toluol als Lösungsmittel liegt die Ausbeute an IIb bei 24.3 % d. Th.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle aus Pyridin unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, Schmp. 203–204°.

C₂₅H₂₄N₄O₄ (444.5) Ber. C 67.55 H 5.44 N 12.61 Gef. C 67.36 H 5.49 N 12.68

7-Methyl-2- $[\beta$ -phenäthyl]-tetralol-(1) (III): In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 9 g LiAlH₄ und 200 ccm absol. Äther zum Sieden erhitzt und unter kräftigem Rühren die Lösung von 21 g IIb in 150 ccm absol. Äther langsam tropfenweise zugegeben. Nach dem Abkühlen wird zuerst vorsichtig mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure zersetzt, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherlösungen neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der tiefrote Rückstand wird mit Petroläther angerieben und das feste Produkt aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 8.5 g (40 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmelzen die farblosen Kristalle bei 85–87°.

C₁₉H₂₂O (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33 Gef. C 85.54 H 8.19

Die nach dem Anreiben mit Petroläther und Abtrennen der Festschubstanz verbleibende ölige Mutterlauge gibt bei der Vakuumdestillation das flüssige Isomere vom Sdp._{0.01} 186 bis 187°; Ausb. 8.7 g (41 % d. Th.).

C₁₉H₂₂O (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33 Gef. C 85.78 H 8.27

6-Methyl-1.2.9.10.11.12-hexahydro-3.4-benzphenanthren (IV)

a) Cyclisierung mit konz. Schwefelsäure: Zu 4 g III gibt man unter Eiskühlung und intensivem Rühren 14 ccm konz. Schwefelsäure und rührt das Ganze noch 3 Stdn. Dann wird mit Eis zersetzt, dreimal ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und i. Vak. destilliert. Ausb. aus dem flüssigen Tetralol: 2.9 g (78 % d. Th.) vom Sdp._{0.1} 140–143°. Ausb. aus dem festen Tetralol: 3.4 g (91 % d. Th.) vom Sdp._{0.02} 134°.

b) Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure: 4 g III werden in einer Polyäthylenflasche mit 40 ccm wasserfreier Flußsäure 3 Stdn. bei 0–10° gehalten. Hernach wird die Flußsäure mit Preßluft vorsichtig abgeblasen, der Rückstand mit Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherphasen neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und i. Vak. destilliert. Ausb. aus dem flüssigen Tetralol: 3.1 g (85 % d. Th.) vom Sdp._{0.1} 140–145°. Ausb. aus dem festen Tetralol: 3.1 g (85 % d. Th.) vom Sdp._{0.1} 143°.

Der gewonnene ölige Kohlenwasserstoff wird rasch fest und bildet, aus Äthanol 3 mal umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 59.5–61.5°.

C₁₉H₂₀ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.76 H 8.07

6-Methyl-3,4-benzphenanthren (V): 3 g IV werden mit 0.3 g 30-proz. Pd/Kohle innig vermischt und im Salzbad langsam erhitzt. Schon bei 220° Badtemperatur beginnt die Dehydrierung, welche an der Gasentwicklung zu erkennen ist. Innerhalb von 2 1/2 Stdn. erhitzt man auf 300–320° und beläßt dort noch 1 Stde.; dann ist jegliche Gasentwicklung beendet. Es wird abgekühlt, der Rückstand mit Äther aufgenommen, von der Pd/Kohle abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand (2.1 g = 72 % d. Th.) kristallisiert in schönen rotstichigen Nadeln, die beim Umkristallisieren aus Äthanol völlig farblos erhalten werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol liegt der Schmp. bei 81–82.5° (Lit.⁴⁾: 80–81°).

C₁₉H₁₄ (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 94.10 H 5.95

6-Oxo-3-[p-tolyl]-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (VII): 100 g VI werden in einem 2-l-Weithalskolben mit 100 g 89-proz. Hydrazinhydrat übergossen, wobei leichte Erwärmung eintritt. Der Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt, im Ölbad auf 140–160° erhitzt und etwa 15 Min. bei dieser Temperatur gehalten, bis sich die Verbindung VII als Kristallbrei gebildet hat. Der Kolbeninhalt kann nach dem Abkühlen mit etwas Äthanol versetzt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert werden. Leicht gelbstichige Nadeln vom Schmp. 154–156°.

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.06 H 6.36 N 15.00

γ-[p-Tolyl]-buttersäure (VIII): Zu ihrer Darstellung ist es nicht nötig, VII zu isolieren. Es wird noch heiß (etwa 100°) mit 200 g gepulvertem Ätzkali versetzt und bei 140–180° (Ölbadtemp.) zur Säure VIII gespalten. Hierbei ist zu beachten, daß sich mit dem Ätzkali zunächst eine leichtbewegliche flüssige Masse bildet, die kräftig Stickstoff entwickelt. Plötzlich tritt eine intensive Viskositätszunahme ein, die Gasblasen können nur schwer platzen und so tritt leicht ein Übersäumen ein. Der Kolben muß dann aus dem Ölbad genommen und der Inhalt mit einem Glasstab solange gerührt werden, bis die zähviskose Masse porös wird. Nun erhitzt man bis zur Beendigung der Gasentwicklung, kühlt ab, versetzt mit wenig Wasser, säuert dann mit halbkonzentrierter und schließlich mit konz. Salzsäure — unter Außenkühlung mit Wasser — stark an. Nach völligem Erkalten wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Ätherphasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und i. Vak. destilliert. Sdp.₃ 155°, Schmp. 61–62°; Ausb. 81.5 g (88 % d. Th.).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.06 H 8.13

⁴) G. T. TATEVOSYAN und V. O. BABAYAN, Zhur. Obshchei Khim (J. Gen. Chem.) 22, 1421 [1952]; C. A. 47, 4869b [1953].

Lebenslauf

Als erster von 3 Söhnen des Bauern Hans Güllich und seiner Ehefrau Margarete, einer geborenen Hufnagel, wurde ich am 23. Oktober 1930 in Heilsbronn (Mfr.) geboren. Dort besuchte ich von 1937—1942 die Volksschule; anschließend die Oberrealschule in Ansbach, die ich 1951 mit der Reifeprüfung abschloß.

Im Wintersemester 1951/52 bezog ich die Universität Erlangen, um Naturwissenschaften zu studieren. Im Wintersemester 1952/53 begann ich das reine Chemiefachstudium, legte im Dezember 1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 20. Dezember 1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Von Januar 1957 bis Oktober 1958 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

